ÜBER EINIGE DERIVATE

DES

BRENZKATECHINS UND PHLOROGLUCINS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

FRITZ MOLL

aus BRIEG (Reg.-Bez. Breslau).

BASEL

BUCHDRUCKEREI KREIS

1893

ÜBER EINIGE DERIVATE

DES

BRENZKATECHINS UND PHLOROGLUCINS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

FRITZ MOLL

aus BRIEG (Reg.-Bez. Breslau).

BASEL

BUCHDRUCKEREI KREIS

1893

Meiner lieben Mutter

aus Dankbarkeit

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Sommersemester 1891 bis Wintersemester 1892/93 im chemischen Laboratorium der Universität Basel ausgeführt.

Es möge mir an dieser Stelle gestattet sein, meinen verehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. Piccard für sein reges Interesse an meinen Studien, Herrn Prof. Dr. Nietzki für den mir bei vorliegender Arbeit gegebenen Rat meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0133

Einleitung.

Durch Behandeln von Brenzkatechin in ätherischer Lösung mit rauchender Salpetersäure erhielten Weselsky und Benedikt[1]) das benachbarte Mononitrobrenzkatechin, welches mit Wasserdämpfen flüchtig ist; ausserdem bildet sich hierbei eine nichtflüchtige Verbindung. Letztere erhielt Benedikt auch durch Behandlung von Brenzkatechin mit Kaliumnitrit und verdünnter Schwefelsäure. Ein Di- und Trinitrobrenzkatechin waren nur in Form von Aethern dargestellt worden. So erhielt Herzig[2]) durch Behandeln von Guajakol in ätherischer Lösung mit salpetriger Säure Dinitroguajakol:

$$— CH_3 O — C_6 H_2 (NO_2)_2 — OH.$$

Den Dimethyläther des Dinitrobrenzkatechin, das Dinitroveratrol, erhielt Merk[3]) durch längeres Einwirken von rauchender Salpetersäure auf Veratrol.

Hess, Jobst[4]) stellten den Methylenäther $= C_6 H_2 (NO_2)_2 O_2 : CH_2$ aus Piperonylsäure durch rauchende Salpetersäure dar. — Das Trinitroveratrol bildet sich beim Erhitzen von Nitroveratrol mit rauchender Salpetersäure oder Salpeter-Schwefelsäure[5]); ebenso aus Veratrinsäure. — Vergleicht man diese Verbindungen mit den entsprechenden des Hydrochinons und Resorcins, so findet man, dass bei ersterem die Nitrokörper auch nur in Form von Aethern dargestellt worden waren, mit

[1]) Monatsheft 3, 386.
[1]) Berl. Ber. 11, 362.
[2]) Monatsheft 3, 825.
[3]) Ann. 108, 60.
[4]) Ann. 199, 75.
[5]) Tiemann, Matsmoto, Berl. Ber. 9, 940.
» » » » 11, 131.

Ausnahme des Dinitrohydrochinon's. Dieses hatte Nietzki[1]) durch Behandeln von Diacetylhydrochinon mit concentrierter Salpetersäure und nachherige Verseifung des entstehenden Diacetyldinitrohydrochinons erhalten. Beim Resorcin dagegen sind sämtliche bekannte Nitrokörper als solche dargestellt worden.

Da Weselsky und Benedikt nur eine Nitrogruppe in das Brenzkatechin einführen konnten, so lag der Gedanke nahe, analog der Darstellung des Dinitrohydrochinons die Hydroxylgruppen durch Einführung von Acetyl vor Oxydation zu schützen und so die directe Einführung mehrerer Nitrogruppen durch Anwendung concentrierter Salpetersäure zu ermöglichen. Die Resultate diesbezüglicher Versuche teile ich in der vorliegenden Arbeit mit.

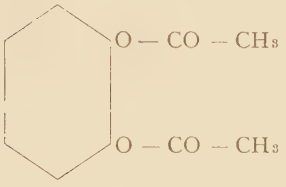
Im Anschluss daran gebe ich die Ergebnisse von Versuchen, welche zum Teil in analoger Weise mit Phloroglucin angestellt worden sind.

---

[1]) Ann. 215, 143.

I. Teil.

Diacetylbrenzkatechin.



Diese Verbindung erhielt ich durch Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf Brenzkatechin bei Gegenwart von entwässertem essigsaurem Natron.

Nachbauer [1]) erhielt schon früher die gleiche Verbindung aus Brenzkatechin durch Behandeln mit Acetylchlorid und Verdunstenlassen des überschüssigen Acetylchlorids.

Ein Gemenge von 10 gr. Brenzkatechin und 15 gr. gepulvertem essigsaurem Natron wurden mit 50 gr. Essigsäure-anhydrid übergossen und dann die Mischung noch eine Stunde am Rückflusskühler zum Kochen erhitzt.

Eine lebhafte Wärmeentwicklung beim Zugeben des Essigsäureanhydrids zeigte an, dass die Acetylierung schon ohne Wärmezufuhr vor sich ging.

Beim Eingiessen des Reaktionsproduktes in Wasser schied sich der Acetylkörper in Form eines hellbraun gefärbten Oels aus, das nach einiger Zeit kristallinisch erstarrte.

Man kann das Erstarren und Kristallinischwerden desselben durch Reiben mit einem Glasstab oder besser noch durch Berührung mit einem Kryställchen des Acetylproduktes wesentlich beschleunigen. Nachdem der Geruch des Essigsäure-anhydrids

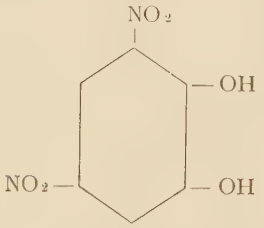
[1]) Ann. 107, 246.

verschwunden war, wurde die ausgeschiedene Krystallmasse abfiltriert und mit etwas Wasser ausgewaschen. Der Acetylkörper wurde sodann bei Wasserbadtemperatur getrocknet, wobei derselbe ölig zusammenschmolz. Zur weiteren Reinigung wurde der Acetylkörper aus 95%igem Alkohol umkrystallisiert, wobei er sich beim Erkalten des Alkohols in Form kleiner weisser Krystallnadeln abschied.

Zur Verarbeitung kann man das Umkrystallisieren aus Alkohol unterlassen, indem das Acetylprodukt direkt in genügender Reinheit erhalten wird.

Die Ausbeute betrug 88% der Theorie vor dem Umkrystallisieren aus Alkohol.

Dinitrobrenzkatechin.



Durch Einwirkung konzentrierter Salpetersäure auf das Diacetylbrenzkatechin lässt sich dasselbe nitrieren, wobei zwei Nitrogruppen in den Benzolkern eintreten.

Die Acetylgruppen werden hierbei nicht abgespalten, sondern bleiben in der Verbindung.

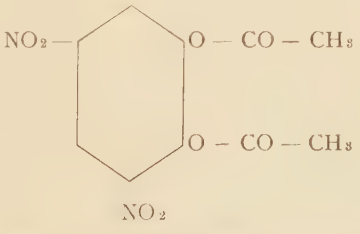
Beim Nitrieren verwandte ich höchst konzentrierte Salpetersäure, auf deren Darstellung und Reinigung von den niederen Oxyden resp. Chlorverbindungen des Stickstoffs besondere Sorgfalt verwendet wurde. Ich erhielt eine solche durch Destillieren von 1 Teil roter rauchender Salpetersäure (spec. Gew. 1,48) und 2 Teilen konzentrierter Schwefelsäure, die durch Mischen gleicher Teile rauchender und englischer Schwefelsäure erhalten war, wobei ich die Vorsicht gebrauchte, nur zwei Drittel von dem Gewicht der angewandten Salpetersäure aufzufangen; das

letzte Drittel wurde für sich abdestilliert, und bei der nächsten Operation mitverwendet. Das Destillat wurde dann mittelst Durchblasen eines trockenen Luftstromes möglichst von noch vorhandenen Oxyden des Stickstoffs befreit.

Bei der Nitrierung selbst verfuhr ich wie folgt: 10 gr. des gut getrockneten, fein verriebenen Acetylkörpers wurden allmählich in 80 gr. der Salpetersäure eingetragen, wobei sich der Acetylkörper mit brauner Farbe löste. Durch gute Kühlung mit Eis wurde die Temperatur auf etwa 0° gehalten. Es erwies sich als zweckmässig, den Acetylkörper nur in kleinen Mengen in die Salpetersäure einzutragen, anderenfalls erfolgte trotz Kühlung eine lebhafte Reaktion, wobei der Körper teilweise total verbrannt wurde. Die dunkel gefärbte Lösung wurde dann auf Eis gegossen, wodurch der Nitrokörper in gelben Flocken abgeschieden wurde. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt ich ihn in hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 124°, die sich auch im geschlossenen Gefäss nach einiger Zeit dunkel färben. Die Ausbeute betrug zwischen 65 und 70% der Theorie.

Beim Eintritt von zwei Nitrogruppen in den Benzolkern nimmt die zweite vorzugsweise die meta-Stellung zur ersten ein. Bei Anwesenheit anderer Gruppen können diese ihren orientierenden Einfluss jedoch dahin geltend machen, dass sie die zweite Nitrogruppe in die ortho- und para-Stellung zur ersten bringen.

In dem hier vorliegenden Fall bleiben die Hydroxylgruppen jedoch ohne Einfluss. Wie aus den Reaktionen des aus diesem Nitrokörper erhaltenen Diamidobrenzkatechins hervorgeht, ist das erhaltene Produkt wahrscheinlich eine Metadinitroverbindung von folgender Konstitution:



Bei der Beschreibung des Diamins werde ich darauf zurückkommen.

Die Abspaltung der Acetylgruppen gelang mir sowohl mit kalter konzentrierter Schwefelsäure als auch mit verdünntem Alkali. Beim Behandeln mit Alkali wird jedoch ein Teil des Produktes verschmiert. Ich zog daher vor, die Verseifung mit konzentrierter Schwefelsäure durchzuführen.

Durch Eintragen des Nitroacetylkörpers in kalte konzentrierte Schwefelsäure wird derselbe gelöst, durch Eingiessen der schwefelsauren Lösung in Wasser wird das freie Dinitrobrenzkatechin gefällt, welches dann durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt werden hann.

Das reine Produkt zeigte einen Schmelzpunkt von 164°; es krystallisiert in gelben Nadeln, die sich durch ihre tiefere Farbe von dem Dinitrodiacetylprodukt unterscheiden. Der Körper zeigt ebenfalls die Neigung, sich dunkel zu färben.

Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz gaben folgende Zahlen:

I. 0,1242 gr. Substanz gaben bei 16,5° und 740 mm. Barometerdruck 15,6 ccm. Stickstoff.

II. 0,1573 gr. Substanz gaben 0,0492 gr. Wasser und 0,2097 gr. Kohlensäure.

III. 0,2232 gr. Substanz gaben 0,0509 gr. Wasser und 0,2984 gr. Kohlensäure.

Berechnet:	Gefunden:	
C. = 36,00 %	II. 36,35 %	III. 36,46 %
H. = 2,00 %	3,47 %	2,53 %
N. = 14,00 %	I. 14,51 %	

Bildung von Nitranilsäure aus Brenzkatechin.

Nach Untersuchungen von Nietzki geht das Metadinitrohydrochinon beim Behandeln mit Salpetersäure und Schwefelsäure leicht in Nitranilsäure über. Es lag nun nahe, aus dem Dinitrobrenzkatechin in ähnlicher Weise Nitranilsäure oder ein isomeres Produkt darzustellen, um so mehr, als Gruber[1]) vor

[1]) Berl. Ber. 12, 519.

längerer Zeit einen Körper von derselben Zusammensetzung durch Behandeln von Protokatechusäure, der Carbonsäure des Brenzkatechins, mit Salpetrigsäure-anhydrid dargestellt hatte.

Die Nitranilsäure war von Nietzki einige Jahre früher durch Behandeln von Hydrochinon mit salpetriger Säure erhalten worden. Gruber, welcher offenbar die Publikation von Nietzki übersehen hat, beschreibt den von ihm erhaltenen Körper, ohne der Nitranilsäure Erwähnung zu thun. Er analysierte ein schwer lösliches Natriumsalz seiner Säure, welches die Zusammensetzung des nitranilsauren Natriums hat. Aus seiner Beschreibung ist nicht ersichtlich, ob hier Nitranilsäure oder ein Isomeres vorliegt.

Seit jener Zeit figurieren in chemischen Handbüchern (z. B. Beilstein) die Nitranilsäure von Nietzki und das Dinitrodioxychinon von Gruber nebeneinander.

Es war nun von Interesse, diese Frage der Identität oder Nichtidentität endgültig zu entscheiden.

Sollte das Gruber'sche Dinitrodioxychinon von der Nitranilsäure verschieden sein, so war wohl anzunehmen, dass auch aus Brenzkatechin derselbe Körper entstehen würde wie aus Prokatechusäure.

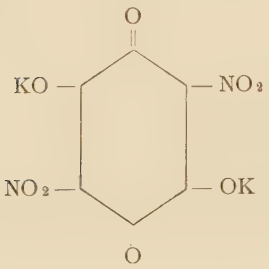
Ich verfuhr folgendermassen: 5 gr. Acetylbrenzkatechin wurden in 25 gr. rote rauchende Salpetersäure unter Kühlung eingetragen, dann die gebildete Lösung des Dinitrodiacetylbrenzkatechins in Salpetersäure in kleinen Portionen mit 40 gr. konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Die Temperatur darf hierbei nicht über 0° steigen.

Das Reaktionsgemisch wurde sofort auf Eis gegossen, dann mit Soda neutralisiert und schliesslich Kalilauge im Ueberschuss zugefügt. Es scheidet sich ein schwer lösliches Kalisalz in gelben Nadeln aus, welches durch Umkrystallisieren aus heissem kalihaltigen Wasser gereinigt wurde. Noch glatter verläuft der Prozess, wenn man die Darstellungsmethode wie folgt modifiziert:

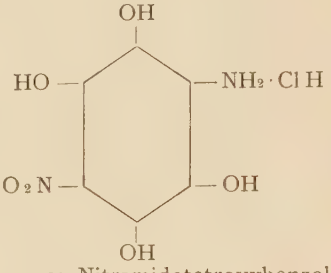
5 gr. Diacetylbrenzkatechin wurden in ein gut gekühltes Gemisch von 25 gr. roter rauchender Salpetersäure und 40 gr. konzentrierter Schwefelsäure vorsichtig eingetragen, so dass auch hier die Temperatur nicht über 0° stieg. Dann wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und weiter wie oben verfahren.

Die Krystalle des Kaluimsalzes zeigten mit dem auf andere Weise dargestellten nitranilsaurem Kalium in Farbe und Aussehen völlige Uebereinstimmung.

Besonders charakteristisch für die Nitranilsäure ist die Bildung des partiellen Reduktionsproduktes des Amidonitrotetroxybenzols [1]) beim Behandeln mit salzsaurer Zinnchlorürlösung.



nitranilsaures Kali.



salzsaures Nitramidotetroxybenzol.

Uebergiesst man das Salz mit einer kalten, stark sauren Zinnchlorürlösung, so geht es mit brauner Farbe in Lösung und nach einiger Zeit scheiden sich lange, dem salzsauren Amidoazobenzol ähnliche Nadeln des Nitroamidotetroxybenzols aus.

In beiden Fällen war der Verlauf der Reaktion genau derselbe und ein Unterschied konnte an den verschiedenen Produkten nicht wahrgenommen werden.

Der gebildete Körper ist also nichts anderes als Nitranilsäure und es muss aus dieser Bildung wohl der Schluss gezogen werden, dass letztere mit dem Dinitrodioxychinon von Gruber identisch ist.

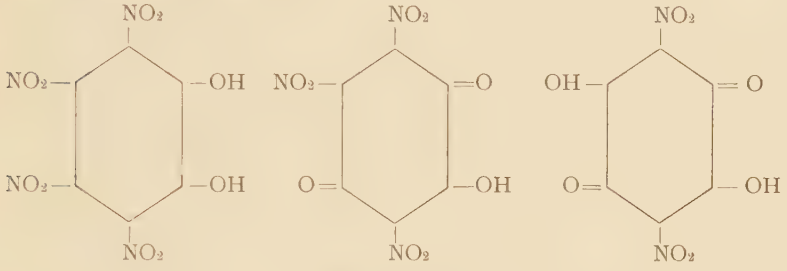
Es liegt hier wieder ein eigentümlicher Fall der Bildung dieser Säure vor.

Da schon verschiedentlich nachgewiesen worden ist, dass Nitanilsäure ein Para-derivat ist, so hat Preusser [2]) die Bildung der Nitranilsäure aus Metadinitrohydrochinon durch die Entstehung eines Tetranitrohydrochinons und nachherige Ersetzung von zwei Nitrogruppen durch Hydroxyl respektive Chinonsauerstoff erklärt.

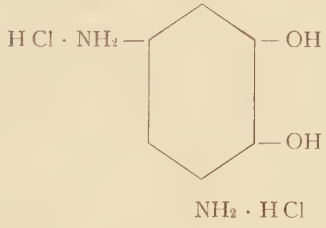
Auch in dem hier vorliegenden Falle ist die Bildung der Nitranilsäure aus Brenzkatechin durch die Annahme der Bildung

[1]) Nietzki. Berl. Ber. 16, 2094.
[2]) Nietzki-Preusser. Inaug.-Dissert. Basel 1887.

eines Tetranitrobrenzkatechins leicht verständlich. In erster Linie dürften wohl durch die Wirkung der Schwefelsäure die Acetylgruppen abgespaltet werden. Im weiteren Verlauf der Reaktion kann man sich die Bildung eines Tetranitrobrenzkatechins denken, in welchem dann zwei Nitrogrupen durch Hydroxyl resp. Chinonsauerstoff ersetzt werden, wie aus folgenden Schematas leicht ersichtlich ist:



Salzsaures Diamidobrenzkatechin.



Diesen Körper erhielt ich durch Reduktion des Diacetyldinitrobrenzkatechins wie auch des Dinitrobrenzkatechins mit Hülfe von Zinnchlorür und Salzsäure, unter Zugabe von metallischem Zinn. Im ersteren Fall findet also gleichzeitig Verseifung des Acetylproduktes statt.

In der Regel ging ich zur Darstellung des Diamidobrenzkatechins von dem acetylierten Nitrokörper aus, da dieser nach dem Nitrieren direkt vorliegt, und die Ueberführung in die freie Nitroverbindung doch nicht ohne Verluste durchführbar ist.

Das Diacetyldinitrobrenzkatechin wurde in fein gepulvertem Zustand in eine mässig konzentrierte Lösung von Zinnchlorür

eingetragen, wobei noch metallisches Zinn zugegeben wurde, um das gebildete Zinnchlorid wieder zu reduzieren. Es ist vorteilhaft etwas Alkohol zuzugeben, wodurch der Nitrokörper leichter in Lösung geht und so auch die Reduktion befördert wird.

Die Reaktion wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbade eingeleitet, worauf sie ohne weitere Wärmezufuhr vor sich geht.

Nach dem Eintragen des Nitrokörpers digeriert man noch einige Zeit, bis die Lösung ganz klar ist, filtriert heiss ab, und konzentriert. Durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure erhielt man dann das salzsaure Diamidobrenzkatechin in Form einer weissen krystallinischen Ausscheidung, welche durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen durch konzentrierte Salzsäue von anhaftendem Zinnchlorür befreit wurde. Die Ausbeute erwies sich als gut, nahezu der theoretischen gleichkommend.

Das salzsaure Diamidobrenzkatechin krystallisiert in weissen Nadeln.

Um die Konstitution des Diamidobrenzkatechins festzustellen, machte ich verschiedene Veruche. Läge die para-Stellung der Amidogruppen vor, so müsste durch Oxydation ein Chinon zu erhalten sein. Es gelang aber nicht ein solches darzustellen, trotzdem ich die Oxydation mit verschiedenen Reagentien, chromsaurem Kali, Eisenchlorid, und unter wechselnden Bedingungen vornahm. Oxydiert man mit Eisenchlorid in salzsaurer Lösung, so tritt Blaufärbung ein und es scheidet sich das salzsaure Salz einer Imidoverbindung ab.

Der Versuch aus diesem Oxydationsprodukt durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck auf 140° ein Chinon zu erhalten, gab kein Resultat, ich erhielt nur einen schwarzen verkohlten Rückstand.

Die wässerige Lösung des salzsauren Diamins mit Ammoniak versetzt, färbt sich unter dem Einfluss des Luftsauerstoffes rasch blau, und es scheidet sich eine Imidoverbindung in Form stahlblauer Krystallnadeln ab. Die Analyse dieser Substanz, welche wohl als die Base des mit Eisenchlorid erhaltenen Körpers zu betrachten ist, zeigte, dass Stickstoff nicht entfernt war. Auf die nähere Beschreibung dieses Körpers wird später eingegangen werden.

Die Ortho-Stellung der Amidogruppen wäre bewiesen, wenn man durch Kondensation mit Ortho-Diketonen Azine erhielte.

Die hierauf bezüglichen Versuche, welche mit den verschiedensten Diketonen (Phenanthrenchinon, Dioxyweinsäure, Benzil), angestellt wurden, ergaben keine Azinbildung, indem die genannten Agentien nur oxydierend zu wirken vermochten. So ist also die meta-Stellung der beiden Amidogruppen als die wahrscheinlichste anzunehmen.

Das salzsaure Diamin verliert beim Trocknen im Wassertrockenschrank Salzsäure. Ich befreite daher das gereinigte Produkt unter dem Exsiccator durch Schwefelsäure und Kalihydrat von anhaftendem Wasser und Salzsäure.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,1696 gr. Substanz gaben bei 24° und 741 mm. Barometerstand 20,00 ccm. Stickstoff.

II. 0,1987 gr. Substanz gaben 0,0932 gr. Wasser und 0,2489 gr. Kohlensäure.

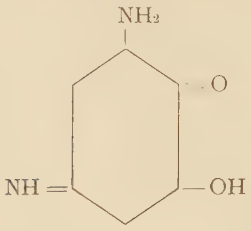
III. 0,1970 gr. Substanz gaben 0,0916 gr. Wasser und 0,2454 gr. Kohlensäure.

IV. 0,6469 gr. Substanz gaben 0,8743 gr. Chlorsilber.

V. 0,5383 gr. Substanz gaben 0,7348 gr. Chlorsilber.

Berechnet:	Gefunden:		
N. = 13, 14	I. 13, 27 %		
C. = 33, 80	II. 34, 16 %	III. 33, 85 %	
H. = 4, 69	5, 21 %	5, 16 %	
Cl. = 33, 33	IV. 33, 42 %	V. 33, 76 %	

Amidooxychinonimid.



Wie schon erwähnt oxydiert sich das Diamidobrenzkatechin leicht zu einem Amidooxychinonimid, besonders wenn man die wässerige Lösung des salzsauren Salzes mit Ammoniak versetzt.

Bei Zugabe des Ammoniaks färbt sich die farblose Lösung sofort blau, und nach einiger Zeit scheiden sich dunkelblaue Krystallnadeln ab. Man kann die Abscheidung derselben beschleunigen, indem man Luft oder Sauerstoff durch die Lösung bläst.

Nach dem Abfiltrieren wurde der Körper mit Wasser sorgfältig ausgewaschen und dann bei 100° zum konstanten Gewicht getrocknet.

Er ist in heissem Wasser und in Eisessig mit blauer Farbe löslich und krystallisiert in blauschillernden Nadeln. Der Analyse gemäss enthält der Körper auf zwei Molekül ein Molekül Wasser.

I. 0,1498 gr. Substanz gaben bei 23° und 741 mm. Barometerstand 24,8 ccm. Stickstoff.

II. 0,0974 gr. Substanz gaben bei 21° und 744 mm. Barometerstand 17 ccm. Stickstoff.

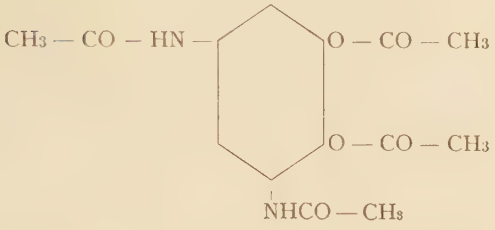
III. 0,1010 gr. Substanz gaben bei 22° und 740 mm. Barometerstand 16,7 ccm. Stickstoff.

IV. 0,1360 gr. Substanz gaben 0,0550 gr. Wasser und 0,2440 gr. Kohlensäure.

V. 0,1876 gr. Substanz gaben 0,3330 gr. Kohlensäure.

Berechnet:	Gefunden:				
	I.	II.	III.	IV.	V.
C. = 48,97 %	—	—	—	48,93	48,41 %
H. = 4,76 %	—	—	—	4,49	— %
N. = 19,04 %	18,72	19,92	18,71	—	— %

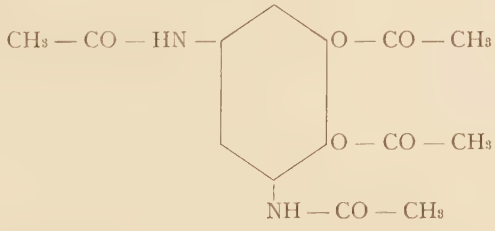
Tetraacetyldiamidobrenzkatechin.



In der Absicht, das Diamidobrenzkatechin weiter zu nitrieren, stellte ich einen Acetylkörper desselben dar. Ein Acetyldiamidobrenzkatechin bildet sich, wenn man das salzsaure Diamidobrenzkatechin mit entwässertem essigsaurem Natron und Essigsäureanhydrid kocht. Ich wandte hierbei folgende Verhältnisse an:

5. gr. salzsaures Diamidobrenzkatechin wurden mit 40 gr. Essigsäure-anhydrid und 7 gr. essigsaurem Natron eine halbe Stunde gekocht. Einige Zeit nach dem Eingiessen in Wasser erhielt ich eine weisse krystallinische Abscheidung, welche aus Alkohol umkrystallisiert einen Schmelzpunkt von 100° zeigte. Verkürzt man die Zeit der Einwirkung, so erhält man ein Gemenge mehrerer Acetylkörper, deren Trennung und Reindarstellung mir nicht gelang.

Gemäss der Analyse liegt ein Tetraacetyldiamidobrenzkatechin vor von folgender Konstitution:



Analysen:

I. 0,1929 gr. Substanz gaben 0,1034 gr. Wasser und 0,3870 gr. Kohlensäure.

II. 0,2972 gr. Substanz gaben bei 18° und 745 mm. Barometerstand 22,8 ccm. Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
C. = 54,54 %	I. 54,71 %
H. = 5,19 %	5,95 %
N. = 9,09 %	II. 8,86 %

Eine Nitrierung des Acetylkörpers gelang weder mit Salpetersäure allein, noch mit Salpetersäure-Schwefesäure.

II. Teil.

In analoger Weise wie beim Brenzkatechin suchte ich das Phloroglucin zu nitrieren, indem ich von dem acetylierten Phloroglucin ausging.

Triacetyl-Phloroglucin.

Statt der alten Methode, — Behandeln von Phloroglucin mit Acetylchlorid [1]) — benutzte ich zur Darstellung des Acetylproduktes Essigsäure-anhydrid und essigsaures Natron.

Die Ausbeute betrug im Durchschnitt 66 % der Theorie.

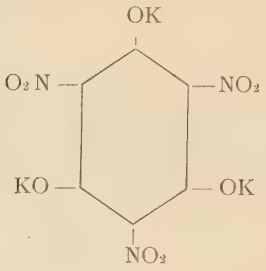
Ich fand es bei der Ausführung praktisch, mit folgenden Verhältnissen zu arbeiten.

30 gr. Phloroglucin, 30 gr. essigsaures Natron, 150 gr. Essigsäure-anhydrid.

Es gelang nicht, die Ausbeute durch Anwendung von noch mehr Essigsäure-anhydrid zu erhöhen.

[1]) Hlasiwetz. Ann. 119, 201.

Trinitro-phloroglucinkalium.



Während Benedikt [1]) diesen Nitrokörper durch Oxydation des entsprechenden Nitrosoproduktes erhielt, gelang es mir bei Anwendung konzentrierter Salpetersäure, vom Triacetylphloroglucin ausgehend, direkt drei Nitrogruppen in das Phloroglucin einzuführen. Ich verwandte hierzu die schon im ersten Teil der Arbeit beschriebene absolute Salpetersäure.

Die Nitrierung vollzog sich beim Eintragen des gut getrockneten Acetylproduktes in die Salpetersäure. Durch gute Kühlung wurde dafür gesorgt, dass die Temperatur nicht über 0° stieg. Die tiefbraun gefärbte Lösung wurde nun auf Eis gegossen, wobei sich der Nitrokörper in gelben Flocken abschied.

Das Reaktionsprodukt wurde durch Kalilauge in ein Kaliumsalz übergeführt, welches durch Umkrystallisieren aus heissem kalihaltigem Wasser gereinigt werden konnte, wodurch es in gelben Nadeln erhalten wurde. Durch Behandeln des Reaktionsproduktes mit Ammoniak erhält man das analoge Ammoniaksalz.

Das Ausfällen des Nitrokörpers in Form von Alkalisalzen erwies sich als zweckmässig, da sonst bei der grossen Löslichkeit des Nitrokörpers in Wasser zuviel Substanz verloren ging.

Zum Nitrieren von 20 gr. Acetylphloroglucin verwandte ich 120 gr. Salpetersäure; die Ausbeute betrug 15 gr. Ammoniaksalz. Durch die Analyse erwies sich, wie vorauszusehen war, das Kaliumsalz als identisch mit dem Trikaliumtrinitrophloroglucin, welches Benedikt aus Trinitrosophloroglucin erhalten hatte. Die Acetylgruppen wurden also beim Nitrieren abgespalten; im Gegensatz zu dem beim Brenzkatechin erwähnten Fall, wo die Acetylgruppen in der Verbindung bleiben.

[1]) Berl. Ber. 11, 1376.

Analysen:

0,2316 gr. Substanz gaben bei 741 mm. Barometerstand und 18,5° 23,2 ccm. Stickstoff.

0,2602 gr. Substanz gaben 0,0174 gr. Wasser und 0,1834 gr. Kohlensäure.

0,3370 gr. Substanz gaben 0,0158 gr. Wasser und 0,2356 gr. Kohlensäure.

0,2682 gr. Substanz gaben 0,1852 gr. schwefelsaures Kali.

0,2978 gr. Substanz gaben 0,2054 gr. schwefelsaures Kali.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
C. =	19,35 %	19,22	19,06 %
H. =	0,00 %	0,62	0,52 %
N. =	11,20 %	11,5	— %
O. =	38,25 %	—	— %
K. =	31,20 %	30,95	30,92 %
	100,00		

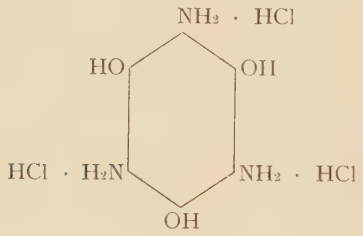
Vom Trinitrophloroglucin ausgehend, versuchte ich zu dem Hexaamidobenzol zu gelangen.

Ich probierte daher in erster Linie in dem Trinitrophloroglucin die Hydroxylgruppen durch Chlor zu ersetzen, um dann von einem Trichlortrinitrobenzol durch Einwirkung von Ammoniak zu dem Trinitrotriamidobenzol und von diesem durch Reduktion zu dem Hexaamidobenzol zu kommen. Leider war auf diese Weise nichts zu erreichen. Beim Zusammenbringen von Trinitrophloroglucinkalium und Phosphorpentachlorid trat heftige Explosion ein, so dass weitere Versuche unterbleiben mussten. Ich versuchte nun im Kaliumsalz direkt durch Erhitzen mit wässerigem Ammoniak in der Bombe die Hydroxylgruppen gegen Amidogruppen auszutauschen, und als dies nicht gelang, machte ich analoge Versuche mit dem Ammoniaksalz, aber auch hier ohne Erfolg. Zuletzt liess ich noch Ammoniak auf einen Ester des Trinitrophloroglucins einwirken. Behandelt man das Kalisalz mit Jodmethyl, so erhält man einen Ester. Derselbe war nur in kleinen Mengen erhältlich und löste sich in wässerigem Ammoniak, es konnten also nicht alle Hydroxylgruppen estrificiert sein. Augenscheinlich lag hier ein Gemenge des Mono- und Di-derivates

vor, welche für die Analyse nicht in genügender Reinheit erhalten werden konnten.

Beim Erhitzen des Esters mit alkoholischem Ammoniak unter Druck erhielt ich nur ein wasserlösliches Ammoniaksalz, ein Zeichen, dass noch Hydroxyl vorhanden war.

Salzsaures Triamidophloroglucin.



Ich versuchte zunächst das Trinitrophloroglucin in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff partiell zu reduzieren, ähnlich wie es Benedikt schon gethan hatte. Es gelang mir aber nicht, ein krystallinisches Produkt zu fassen.

Durch Zinnchlorür und Salzsäure wurde der Körper vollständig reduziert. Zur Ausführung der Reduktion wandte ich das freie Trinitrophloroglucin an.

Dasselbe erhielt ich in Form einer gelben Krystallmasse, als ich das Kalium oder das Ammoniaksalz des Trinitrophloroglucins mit verdünnter Schwefelsäure zersetzte, dann mit Aether ausschüttelte, und die aetherische Lösung zur Trockene verdampfte. Zur Reduktion wurde das freie Trinitrophloroglucin mit Wasser fein verrieben und dann in kleinen Portionen in eine salzsaure Lösung von Zinnchlorür bei Gegenwart von metallischem Zinn eingetragen. Es genügt hierbei, die Lösung auf dem Wasserbad zu erwärmen.

Nach Beendigung der Reduktion wird die filtrierte Lösung konzentriert und dann Salzsäuregas in dieselbe eingeleitet, bis das Reduktionsprodukt in Krystallnadeln sich auszuscheiden begann und das ganze zwölf Stunden stehen gelassen, die ausgeschiedene

Krystallmasse wurde abfiltriert mit konzentrierter Salzsäure ausgewaschen. Das erhaltene Produkt erwies sich als Zinndoppelsalz des Triamidophloroglucins; es gelang nämlich nicht, durch Lösen in Wasser und Fällen durch Salzsäure ein zinnfreies Produkt zu erhalten.

Um das Triamidophloroglucin selbst zu erhalten, wurde das durch Abpressen möglichst von Salzsäure befreite Doppelsalz in genügend Wasser gelöst und das Zinn durch Einleiten von Schwefelwasserstoff gefällt. Die filtrierte Lösung wurde im Vacuum zur Trockene eingedampft, wobei, um das Sieden zu erleichtern, durch eine capillare Kohlensäure eingesaugt wurde. Man erhielt das salzsaure Amin in Form einer rötlichen Krystallkruste.

Will man dasselbe rein erhalten, so dampft man die Lösung bis zur Syrupkonsistenz ein und fällt das salzsaure Salz durch Einleiten von Salzsäuregas. In diesem Fall erhält man das Amin in Form von weissen Nädelchen; lässt man die gesättigte Lösung noch stehen, so kann man grosse ausgebildete säulenförmige Krystalle erhalten. Die anfangs weissen Krystalle färben sich nach und nach braun.

Zur Analyse wurde das salzsaure Amin über konzentrierter Schwefelsäure und festem Kalihydrat getrocknet, da die Substanz bei höherer Temperatur sehr leicht Salzsäure abgiebt.

Die Ausbeute bei der Reduktion betrug 57 % der Theorie.

Analysen:

I. 0,5267 gr. Substanz gaben 0,7936 gr. Chlorsilber.
II. 0,1090 gr. Substanz gaben bei einem Barometerstand von 732 mm. und einer Temperatur von 17° 14,6 ccm. Stickstoff.
III. 0,1410 gr. Substanz gaben 0,0670 gr. Wasser und 0,1370 Kohlensäure.

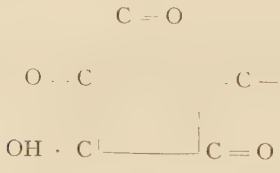
Berechnet:		Gefunden:	
Cl.	= 37,96 %	I.	37,27 %
N.	= 14,97 %	II.	15,25 %
C.	= 25,66 %	III.	26,49 %
H.	= 4,27 %		5,27 %

Durch Reduktion des von Benedikt dargestellten Trinitrophloroglucins lässt sich das Triamidophloroglucin auch erhalten.

Den Nitrosokörper bereitete ich nach der von Benedikt [1]) angegebenen Vorschrift. In eine 8—9° warme Lösung von 10 gr. Phloroglucin in 300 ccm. Wasser und 12 gr. Eisessig giebt man eine konzentrierte abgekühlte Lösung von 16,5 gr. Natriumnitrit. Nach einer halben Stunde übersättigt man mit Kalilauge und fällt das neutrale Kaliumsalz mit Alkohol. Ich reinigte dasselbe durch Lösen in warmem Wasser und Fällen mit alkoholischem Kali, worauf nach dem Abfiltrieren mit Alkohol ausgewaschen wurde.

Zur Reduktion wurde das Kalisalz mit alkoholischer Schwefelsäure zersetzt und nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen schwefelsauren Kali's die entstandene Lösung des freien Trinitrosophloroglucins direkt reduziert.

Krokonsäure aus Triamidophloroglucin.



Kocht man eine mit Soda versetzte wässerige Lösung des salzsauren Triamidophloroglucins mit Weldonschlamm, bis dieselbe hellfarbig erscheint, so wird das Amin zu Krokonsäure [2]) oxydiert. Aus der Lösung kann man, nach dem Filtrieren und Neutralisieren mit Salzsäure, durch Baryumchlorid das Baryumsalz der Krokonsäure ausscheiden, wobei dasselbe als gelbes krystallinisches Pulver erhalten wird.

Durch Zersetzen des Baryumsalzes mit Schwefelsäure und Neutralisieren mit Kalilauge lässt sich das krokonsaure Kali in sehr charakteristischen langen orangegelben Nadeln erhalten, welches sich mit dem auf andere Weise dargestellten als identisch

[1]) Berl. Ber. 11, 1375.

[2]) Nietzki-Benkiser, Berl. Ber. 19, 293.
20, 1617.

erwies. Krokonsäure ist bis jetzt aus dem Einwirkungsprodukt von Kohlenoxyd auf Kalium, dem Hexaoxybenzolkalium und aus dem Reduktionsprodukt der Nitranilsäure, dem Diamidotetroxybenzol, durch ähnliche Oxydationen erhalten worden.

Die Darstellung aus dem Triamidophloroglucin ist mithin die dritte bekannte Bildungsweise. Voraussichtlich dürfte die Säure sich aus allen hexasubstituierten Benzolen, welche ausschliesslich leicht angreifbare Gruppen enthalten, darstellen lassen.

Wie schon oben angedeutet, oxydiert sich das Triamidophloroglucin sehr leicht, die wässerige Lösung des salzsauren Salzes färbt sich an der Oberfläche schnell blau und auch das getrocknete Salz nimmt in kurzer Zeit dunkle Farbe an.

Dementsprechend ist auch sein Verhalten gegen Oxydationsmittel: Versetzt man die wässerige Lösung des salzsauren Salzes mit Eisenchloridlösung, so werden aus der blauen Lösung nach kurzer Zeit glänzende grüne Krystallnadeln eines Oxydationsproduktes ausgeschieden. Wegen Mangel an Material musste die Untersuchung dieses Körpers unterbleiben.

Versetzt man die wässerige Lösung des salzsauren Amins mit Ammoniak, so erhält man in diesem Fall eine braune Lösung, aus der sich aber kein Produkt abscheidet.

Acetylierung des Triamidophloroglucins.

Bei der Behandlung von Triamidophloroglucin mit entwässertem essigsauren Natron und Essigsäure-anhydrid scheinen sich verschiedene Produkte zu bilden, deren Trennung und Reindarstellung mir nicht vollständig gelang.

Die Analysen scheinen zu ergeben, dass ein Gemenge von Penta- und Hexaacetylderivaten entsteht, ausserdem ist die Bildung von Anhydroverbindungen wahrscheinlich. Der Schmelzpunkt des analysierten Produktes liegt bei 224°.

Analysen:

I. 0,1807 gr. Substanz gaben bei einem Barometerstand von 742 mm. und einer Temperatur von 17° 17,5 ccm. Stickstoff.

II. 0,1768 gr. Substanz gaben bei einem Barometerstand von 744 mm. und einer Temperatur von 20° 17,4 ccm. Stickstoff.
III. 0,1899 gr. Substanz gaben 0,3550 gr. Kohlensäure und 0,0926 gr. Wasser.
IV. 0,1909 gr. Substanz gaben 0,3612 gr. Kohlensäure und 0,0955 gr. Wasser.
V. 0,2063 gr. Substanz gaben 0,3877 gr. Kohlensäure und 0,1030 gr. Wasser.
VI. 0,2142 gr. Substanz gaben bei einem Barometerstand von 737 mm. und einer Temperatur von 16° 19,8 ccm. Stickstoff.
VII. 0,1636 gr. Substanz gaben bei einem Barometerstand von 740 mm. und einer Temperatur von 18° 17,3 ccm. Stickstoff.

Berechnet für:

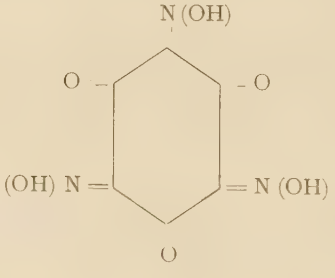
6 Acetylgruppen Mol. Gew. 423.	5 Acetylgruppen Mol. Gew. 381.	Anhydroverb. Mol. Gew. 363.
N. 9,92	N. 11,02	N. 11,57
C. 51,06	C. 50,39	C. 52,89
H. 4,96	H. 4,98	H. 4,68
O. 34,06	O. 33,61	O. 30,86

Gefunden:

N. =	I. 11,17	II. 11,27	VI. 10,63	VII. 12,13
C. =	III. 50,98	IV. 51,59	V. 51,25	
H. =	5,42	5,55	5,52	

Wie schon gezeigt worden ist, blieben die Versuche, das Hexaamidobenzol aus Trinitrophloroglucin darzustellen, ohne Erfolg. Ich suchte daher, vom Trinitrosophloroglucin ausgehend, zu diesem Körper zu gelangen.

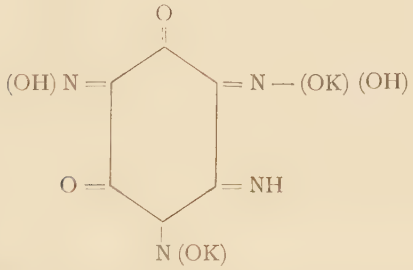
Das Trinitrosophloroglucin kann wohl jetzt als Chinonoxim aufgefasst werden, wie es folgende Formel zum Ausdruck bringt:



Nach Nietzki und Kehrmann[1]) lassen sich die Chinonmonaxime durch Behandeln mit Hydroxylamin in Chinondioxime überführen. Das Nitrosophloroglucin sollte sich somit in ein Benzolhexoxim verwandeln lassen. Alle Versuche, diesen Körper darzustellen, schlugen aber fehl. Hydroxilamin reagiert zwar auf das Trinitrosophloroglucin, scheint aber eine vollständige Zersetzung herbeizuführen.

Indessen gelingt es, die Chinonsauerstoffe, respektive einen Teil derselben, durch die Imidogruppe zu ersetzen, analog der Darstellung eines o-Naphtalin-α-Oxim-β-Imids[2]) aus α-Nitroso-β-Naphtol mit wässerigem Ammoniak.

Einwirkungsprodukte von Ammoniak auf Trinitrosophloroglucin.



Durch Einwirkung von Ammoniak auf das Trinitrosophloroglucinkalium wird ein Sauerstoff gegen die Gruppe = NH ausgetauscht. Die Reaktion beginnt schon in der Kälte, was an der Aenderung der Farbe und teilweisen Abscheidung von Krystallnadeln deutlich zu erkennen ist.

Um eine vollständige Umwandlung durchzuführen, wurde das Trinitrosophloroglucinkalium mit Ammoniak verrieben, und dann im geschlossenen Rohr mehrere Stunden im Wasserbade erhitzt. Unter Umständen ist es nötig, das Produkt nochmals mit Ammoniak zu verreiben und wieder zu erhitzen.

---

[1]) Berl. Ber. 20, 614.

[2]) Ilinski, Berl. Ber. 17, 391. 19, 343.

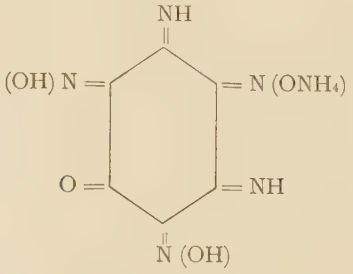
Den erhaltenen Körper reinigt man durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol, wobei er in blauschillernden Nadeln erhalten wird. Behandelt man dieses Imid mit Kali in der Wärme, so entweicht Ammoniak und das grüne Trinitrosophloroglucinkalium wird zurückgebildet.

Der Versuch, durch Anwendung höherer Temperatur (160°), einen Ersatz des 2ten und 3ten Chinonsauerstoffs durch die Imidogruppe herbeizuführen, schlug fehl, es resultierte eine braune Lösung, aus der kein krystallinisches Produkt isoliert werden konnte.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,1534 gr. Substanz gaben bei einem Barometerstand von 746 mm. und einer Temperatur von 15° 25,9 ccm. Stickstoff.
II. 0,1481 gr. Substanz gaben bei einem Barometerstand von 741 mm. und einer Temperatur von 16° 24,8 ccm. Stickstoff.
III. 0,1804 gr. Substanz gaben 0,1068 gr. schwefelsaures Kali.
IV. 0,1636 gr. Substanz gaben 0,1522 gr. Kohlensäure und 0,0246 gr. Wasser.

Berechnet:		Gefunden:	
N. = 19,44 %	I. 19,73	II. 19,30	
C. = 25,00 %	IV. 25,37		
H. = 0,7 %	1,6		
K. = 27,08 %	III. 26,54		



Als ich auf das Ammoniaksalz des Trinitrosophloroglucins in analoger Weise mit Ammoniak einwirkte, erhielt ich einen Di-imidokörper.

Das Trinitrosophloroglucinammoniak gewann ich, indem ich das Kalisalz mit alkoholischer Schwefelsäure zersetzte, von ausgeschiedenem schwefelsauren Kali abfiltrierte und die so er-

haltene Lösung der freien Säure mit Ammoniak neutralisierte. Das Ammoniaksalz scheidet sich sofort aus.

Dasselbe wurde dann mit konzentriertem Ammoniak verrieben und in der Bombe im Wasserbad erhitzt. Auch hier war wie beim Kalisalz, schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Einwirkung bemerkbar, wie der Uebergang der Farbe von grün in grau zeigte.

Nach mehrstündigem Erhitzen wurde der Inhalt der Bombe abfiltriert und aus Wasser umkrystallisiert, man erhält den Körper in Form von mikroskopisch kleinen Nadeln.

Beim Erhitzen des Ammoniaksalzes mit Ammoniak auf 140° findet zwar keine Zersetzung statt, aber man erhält auch kein neues Produkt.

Analysen:

I. 0,0985 gr. Substanz gaben bei einem Barometerstand von 746 mm. und einer Temperatur von 19° 31,2 ccm. Stickstoff.

II. 0,111 gr. Substanz gaben bei einem Barometerstand von 741 mm. und einer Temperatur von 18° 36 ccm. Stickstoff.

III. 0,1011 gr. Substanz gaben bei einem Barometerstand von 736 mm. und einer Temperatur von 17° 32,8 ccm. Stickstoff.

IV. 0,2062 gr. Substanz gaben 0,2428 gr. Kohlensäure und 0,0750 gr. Wssser.

Berechnet:		Gefunden:		
N. = 36,84 %	I. 36,51	II. 37,23	III. 37,14 %	
C. = 31,58 %	VI. 32,11	—	—	
H. = 3,50 %	4,04	—	—	

Die eben beschriebene Verbindung muss bei der Reduktion ein Pentaamidobenzol geben. Ein Versuch, den Körper mit Zinnchlorür und Salzsäure zu reduzieren, verlief wenig glatt.

Die Schwierigkeiten, welche mit der Beschaffung des Materials verknüpft waren, waren so bedeutend, dass ich von weiterer Verfolgung der Versuche Abstand genommen habe.

Zusammenstellung der Resultate.

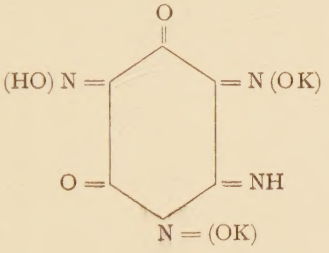
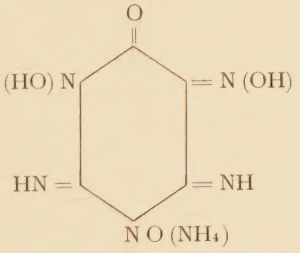
I. Teil.

1. Durch Einwirkung von Essigsäure-anhydrid und essigsaurem Natron auf Brenzkatechin erhält man das Diacetylbrenzkatechin.
2. Beim Nitrieren mit sehr starker Salpetersäure liefert das Diacetylbrenzkatechin ein Dinitrodiacetylbrenzkatechin.
3. Durch Verseifen erhält man aus dem Dinitrodiacetylbrenzkatechin das freie Dinitrobrenzkatechin.
4. Durch gleichzeitige Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure auf das Diacetylbrenzkatechin entsteht Nitranilsäure.
5. Durch Reduktion erhält man aus dem Dinitrobrenzkatechin, sowie auch aus dem Dinitrodiacetylbrenzkatechin das Diamidobrenzkatechin.
6. Bei der Oxydation des Diamins mit Eisenchlorid erhält man das salzsaure Salz eines Imidokörpers.
7. Durch Oxydation mit Luftsauerstoff in ammoniakalischer Lösung entsteht ein Produkt, das vermutlich die Base des unter 6. erwähnten salzsauren Salzes darstellt.
8. Durch Behandlung mit Essigsäure-anhydrid und essigsaurem Natron liefert das Diamin ein Tetraacetyldiamidobrenzkatechin.

II. Teil.

1. Mit Essigsäure-anhydrid giebt das Phloroglucin ein Triacetylphloroglucin.
2. Das Diacetylphloroglucin wird beim Nitrieren verseift und man erhielt das Trinitrophloroglucin.
3. Durch Reduktion entsteht aus dem Trinitrophloroglucin das Triamidophloroglucin.

4. Durch Oxidation in alkalischer Lösung mit Weldonschlamm liefert das Triamidophloroglucin Krokonsäure.
5. Mit Eisenchlorid liefert das Triamidophloroglucin ein in blauen Nadeln krystallisierendes Oxydationsprodukt.
6. Beim Acetylieren des Triamidophloroglucins entsteht ein Gemenge mehrerer Acetylkörper, resp. Anhydrobasen.
7. Durch Reduktion des Trinitrosophloroglucins entsteht das Triamidophloroglucin.
8. Mit Ammoniak erhält man aus dem Trinitrosophloroglucinkalium eine Imidoverbindung von folgender Zusammensetzung:



9. Aus dem Trinitrosophloroglucinammoniak entsteht durch Ammoniak folgender Di-imidokörper: